

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/81 C09D175/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 726 162 A (NEW OJI PAPER CO LTD) 14 August 1996 (1996-08-14) page 6, line 50 page 8, line 1 - line 21 example 1 claim 6	1-10
Y	-----	11,12
A	CH 679 310 A (SICPA HOLDING SA) 31 January 1992 (1992-01-31) page 2, line 35 - page 3, line 15	1-12
A	US 5 691 425 A (KLEIN HEINZ-PETER ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) column 9, line 47 - line 60	1-10
Y	example 1 -----	11,12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2004

Date of mailing of the international search report

10/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009339

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0726162	A	14-08-1996	JP DE DE EP US US US	8218295 A 69600276 D1 69600276 T2 0726162 A1 6235397 B1 5942329 A 5993960 A	27-08-1996 18-06-1998 10-09-1998 14-08-1996 22-05-2001 24-08-1999 30-11-1999
CH 679310	A	31-01-1992	CH	679310 A5	31-01-1992
US 5691425	A	25-11-1997	DE AT AU AU BR CA CZ DE DK EP ES JP JP KR MX NO	4122265 A1 138403 T 656981 B2 1939192 A 9202601 A 2073081 A1 9202094 A3 59206340 D1 522419 T3 0522419 A1 2089299 T3 3334908 B2 5194687 A 248684 B1 9203953 A1 922643 A	07-01-1993 15-06-1996 23-02-1995 07-01-1993 16-03-1993 06-01-1993 13-01-1993 27-06-1996 17-06-1996 13-01-1993 01-10-1996 15-10-2002 03-08-1993 01-04-2000 01-01-1993 06-01-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009339

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/81 C09D175/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 726 162 A (NEW OJI PAPER CO LTD) 14. August 1996 (1996-08-14) Seite 6, Zeile 50 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 21 Beispiel 1 Anspruch 6	1-10
Y	-----	11,12
A	CH 679 310 A (SICPA HOLDING SA) 31. Januar 1992 (1992-01-31) Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 15	1-12
A	US 5 691 425 A (KLEIN HEINZ-PETER ET AL) 25. November 1997 (1997-11-25) Spalte 9, Zeile 47 - Zeile 60	1-10
Y	Beispiel 1	11,12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwielichtig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. November 2004	10/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0726162	A	14-08-1996	JP	8218295 A		27-08-1996
			DE	69600276 D1		18-06-1998
			DE	69600276 T2		10-09-1998
			EP	0726162 A1		14-08-1996
			US	6235397 B1		22-05-2001
			US	5942329 A		24-08-1999
			US	5993960 A		30-11-1999
CH 679310	A	31-01-1992	CH	679310 A5		31-01-1992
US 5691425	A	25-11-1997	DE	4122265 A1		07-01-1993
			AT	138403 T		15-06-1996
			AU	656981 B2		23-02-1995
			AU	1939192 A		07-01-1993
			BR	9202601 A		16-03-1993
			CA	2073081 A1		06-01-1993
			CZ	9202094 A3		13-01-1993
			DE	59206340 D1		27-06-1996
			DK	522419 T3		17-06-1996
			EP	0522419 A1		13-01-1993
			ES	2089299 T3		01-10-1996
			JP	3334908 B2		15-10-2002
			JP	5194687 A		03-08-1993
			KR	248684 B1		01-04-2000
			MX	9203953 A1		01-01-1993
			NO	922643 A		06-01-1993

Bindemittel für strahlenhärtbare wäßrige Lacke

Die Erfindung betrifft Bindemittel für strahlenhärtbare wäßrige Lacke.

Wäßrige Lacke, die durch Bestrahlung mit UV-Licht härtbar sind, sind bekannt aus der EP-B 0 694 531 und aus der AT-B 404 733. Sie enthalten wasserverdünnbare Urethanharze als Bindemittel.

Diese Lacke weisen jedoch für den praktischen Gebrauch Nachteile auf. Insbesondere erfüllen sie nicht die Anforderungen an den Korrosionsschutz bei der Lackierung von Metallen.

Es besteht daher die Aufgabe, wasserverdünnbare Bindemittel für die Lackierung von Metallen, insbesondere unedlen Metallen, zur Verfügung zu stellen, die einen guten Korrosionsschutz ergeben, wobei die Härtung durch Bestrahlen mit energiereichem Licht erfolgen kann.

Es wurde gefunden, daß strahlungshärtbare wasserverdünnbare Lacke auf Basis von Bindemitteln, die von Epoxidharzen abgeleitet sind, zu Beschichtungen mit gutem Korrosionsschutz führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Bindemittel für strahlenhärtbare wäßrige Lacke, enthaltend Reaktionsprodukte ABCDE aus Epoxidverbindungen A mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, ungesättigten Fettsäuren B, olefinisch ungesättigten Monomeren C, aliphatische Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindungen D und mehrfunktionellen Isocyanaten E. Dabei sind die Verbindungen C stets direkt mit den Verbindungen B verbunden, ebenso wie die Verbindungen D stets direkt mit den Verbindungen E und die Verbindungen A stets direkt mit den Verbindungen B verbunden sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel.

Schließlich betrifft die Erfindung auch Mischungen der erfindungsgemäßen Bindemittel mit wäßrigen Dispersionen von Acrylat-Copolymerisaten.

Die Epoxidverbindungen A haben mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und können aliphatisch, aromatisch oder gemischt aromatisch-aliphatisch sein. Geeignete aliphatische Di- oder Polyepoxide sind insbesondere alpha, omega-Diepoxyalkane wie 1,5-Diepoxyhexan oder 1,7-Diepoxyoctan, oder Äther von Glycidylalkohol mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butandioldiglycidyläther oder Hexandioldiglycidyläther und Trimethylopropantriglycidyläther, Äther von Glycidylalkohol mit Polyäthylen- oder Polypropylenglykol, oder Ester des Glycidylalkohols mit zwei- oder mehrbasigen aliphatischen Carbonsäuren wie Adipinsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester oder Diglycidylester von dimeren Fettsäuren. Geeignete aromatische Di- oder Polyepoxide sind Diepoxydivinylbenzol und Diepoxydivinylnaphthalin. Geeignete gemischt aromatisch-aliphatische Di- oder Polyepoxide sind die Diglycidyläther von Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylsulfon. Ebenso geeignet sind Additionsprodukte der genannten Di- oder Polyepoxide an zwei- oder mehrfunktionelle Hydroxyverbindungen, wie beispielsweise die durch Advancement-Reaktion gewonnene Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A.

Die ungesättigten Fettsäuren B sind aliphatische lineare oder verzweigte Monocarbonsäuren und haben mindestens eine olefinische Doppelbindung und 6 bis 30 Kohlenstoffatome. Geeignet sind unter anderem Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eleostearinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure sowie deren Mischungen, insbesondere die bei der Verseifung von Ölen gewonnenen technischen Mischungen.

Besonders bevorzugt sind solche Fettsäuren und Mischungen dieser Fettsäuren, die mindestens zwei olefinische Doppelbindungen aufweisen, die ebenfalls bevorzugt nicht konjugiert sind. Geeignet sind insbesondere Leinölfettsäure, Tallölfettsäure und Sonnenblumenölfettsäure.

Die olefinisch ungesättigten Monomeren C enthalten mindestens einen Massenanteil von 10 % einer olefinisch ungesättigten Säure, bevorzugt einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder Dicarbonsäure. Es ist auch möglich, Halbester von olefinisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit einem Mol eines Alkohols je einem Mol der Dicarbonsäure einzusetzen. Bevorzugte olefinisch ungesättigte Säuren sind die Acryl- und Methacrylsäure, die Vinylessigsäure sowie die Croton- und Isocrotonsäure. Als Halbester sind zum Beispiel Monomethylester der Maleinsäure, der Fumarsäure, oder der Itacon-, Citracon- oder Mesaconsäure bevorzugt einzusetzen. In Mischung

mit den genannten sauren Monomeren können Ester der genannten Säuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Methyl(meth)acrylat, Äthyl(meth)acrylat, n- oder iso-Propyl-(meth)acrylat, n- oder tert.-Butyl(meth)acrylat oder 2-Äthylhexyl(meth)acrylat eingesetzt werden, ebenso Diester der genannten Dicarbonsäuren, wie Dimethylmaleinat, und die hydroxyfunktionellen Verbindungen (die auch als Verbindungen **D** eingesetzt werden) wie Hydroxyäthyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Trimethylolpropan-mono- oder -di-(meth)acrylat. Weitere geeignete Monomere sind Styrol, Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol, para-Methylstyrol, Vinylacetat und (Meth)Acrylnitril.

Die ungesättigten, Hydroxylgruppen enthaltenden aliphatischen Verbindungen **D** sind Ester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit olefinisch ungesättigten Säuregruppen enthaltenden Monomeren, insbesondere mit Acryl- und Methacrylsäure. Besonders geeignet sind Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl-(meth)acrylat.

Die mehrfunktionellen Isocyanate **E** sind aromatische, aliphatische und gemischt aromatisch-aliphatische Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden aliphatische Isocyanate und solche aromatischen Isocyanate, und unter diesen die Diisocyanate, bei denen die Isocyanatgruppen an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebunden sind, wie Xylylendiisocyanat und Tetramethylxylylendiisocyanat. Bevorzugte aliphatische Isocyanate sind lineare, verzweigte und cyclische Isocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 1,3- und 1,4-Bis(isocyanato)cyclohexan.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Bindemittel **ABCDE**, wobei im ersten Schritt die Epoxidverbindungen **A** mit den ungesättigten Fettsäuren **B** zu Addukten reagiert werden, wobei die Mengen der Edukte so gewählt werden, daß auf ein Mol der Epoxidgruppen in **A** mindestens 0,5 mol der Säuregruppen der Fettsäuren **B** kommen. Bevorzugt wird ein Verhältnis von mindestens 0,7 mol/mol und insbesondere 0,9 mol/mol bis 1,0 mol/mol. Im zweiten Schritt werden die so gebildeten Addukte **AB** mit den olefinisch ungesättigten Monomeren **C** in Gegenwart von radikalischen Initiatoren umgesetzt, wobei die Verbindungen **C** polymerisieren und zumindest teilweise Ppropfäste auf den Addukten **AB** bilden, und wobei die Ppropfung bevorzugt an den Doppelbindungen der Fettsäuren erfolgt. Die im zweiten Schritt gebildeten Ppropfcopolymerisate **ABC** werden anschließend durch

Urethanbildung mit den in einem separaten Schritt hergestellten halbverkappten Isocyanaten **DE** aus der Reaktion der hydroxyfunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren **D** mit den mehrfunktionellen, bevorzugt difunktionellen Isocyanaten **E** zu den Produkten **ABCDE** umgesetzt. Dabei wird die Reaktion bevorzugt so geführt, daß das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen in **DE** zu den Hydroxylgruppen in **B** 0,2 bis 0,9 beträgt, bevorzugt wird das Stoffmengenverhältnis so gewählt, daß das Reaktionsprodukt **ABCDE** eine Säurezahl von 5 mg/g bis 80 mg/g, insbesondere von 10 mg/g bis 50 mg/g aufweist.

Die Säurezahl ist gemäß DIN EN ISO 3682 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Die erfindungsgemäßen Bindemittel eignen sich besonders zur Formulierung von (durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlen) strahlenhärtenden Beschichtungsmitteln. Dazu werden Photoinitiatoren zugesetzt, die bei Bestrahlung mit energiereichem Licht Radikale bilden, die eine Härtung durch Polymerisation auslösen. Besonders bemerkenswert ist bei den erfindungsgemäßen Bindemitteln die gute Verträglichkeit mit wässrigen Acrylatdispersionen. Solche Dispersionen können im Massenverhältnis bis zu 50:50 (jeweils bezogen auf die Masse der Festkörper der Dispersionen) zugemischt werden, ohne daß die Härtungsgeschwindigkeit und die Eigenschaften des resultierenden Lackfilms negativ beeinflußt werden. Dabei eignen sich sowohl die bekannten, Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylatdispersionen, als auch die selbstvernetzenden Acrylatdispersionen.

Bevorzugte Acrylatdispersionen sind selbstvernetzende Acrylatdispersionen auf Basis von Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäureestern von linearen oder verzweigten aliphatischen Monoalkoholen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, (Meth)Acrylsäureestern des Methanols und Äthanols, (Meth)Acrylsäureestern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2- und 1,4-Butandiol sowie 1,6-Hexandiol, Styrol und Vinyltoluol sowie Carbonylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren wie Diacetonacrylamid, und hydroxyfunktionelle Acrylatdispersionen auf Basis von Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäureestern von linearen oder verzweigten aliphatischen Monoalkoholen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, (Meth)Acrylsäureestern des

Methanols und Äthanols, (Meth)Acrylsäureestern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2- und 1,4-Butandiol sowie 1,6-Hexandiol, Styrol und Vinyltoluol. Im Fall der selbstvernetzenden Acrylatdispersionen werden Diamine oder bevorzugt Dihydrazine oder Dihydrazide von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt; besonders bevorzugt ist Adipinsäuredihydrazid.

Mit den so formulierten Bindemitteln werden Beschichtungen auch auf unedlen Metallen möglich, die dem Substrat einen guten Korrosionsschutz verleihen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

560 g Leinölfettsäure wurden mit 0,6 g Triphenylphosphin als Katalysator auf 140 °C aufgeheizt. 380 g Bisphenol A-Diglycidyläther wurden während zwei Stunden unter gutem Rühren zugegeben, die Mischung wurde bei dieser Temperatur unter Rühren gehalten, bis keine Epoxidgruppen mehr nachzuweisen waren.

Beispiel 2

100 g des Fettsäure-Epoxidaddukts aus Beispiel 1 wurden mit 70 g Xylool auf 140 °C erhitzt. Zu dieser Vorlage wurden während 8 Stunden eine Mischung von 29,0 g Butylmethacrylat, 15,6 g Methacrylsäure und getrennt davon 2,0 g Di-tert.-Butylperoxid zugegeben. Es wurde nach beendeter Zugabe noch weitere 2 Stunden bei 140 °C gehalten, anschließend wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Festkörper-Massenanteil der erhaltenen Lösung betrug 68,1 %.

Beispiel 3

222,3 g Isophorondiisocyanat wurden mit 0,5 g Triphenylphosphit auf 50 °C erwärmt. Während einer Stunde wurden 116,1 g Hydroxyäthylacrylat und 0,2 g Hydrochinonmonomethyläther

zugesetzt und anschließend unter Röhren auf 80 °C geheizt. Es wurde solange gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen auf 12 % gefallen war.

Beispiel 4

140 g des Produkts aus Beispiel 2 wurden mit 40,0 g des Produkts aus Beispiel 3 gemischt und bei 80 °C so lange unter Röhren gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen auf unter 0,1 % gesunken war. Dann wurde die Temperatur auf 130 °C gesteigert und durch Destillation unter verminderter Druck das Xylol abgezogen. Nach Abkühlen auf 95 °C wurden 28 g einer wäßrigen Lösung von Lithiumhydroxid (5 g LiOH in 100 g der wäßrigen Lösung) hinzugefügt. Anschließend wurde bei 95 °C über eine Stunde 146 g voll entsalztes Wasser zugegeben. Man erhielt eine wäßrige Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 44 % und einer Säurezahl von 47,8 mg/g.

Beispiel 5

222,3 g Isophorondiisocyanat wurden mit 0,25 g Dibutylzinndilaurat und 0,5 g Triphenylphosphit auf 40 °C erwärmt. Während einer Stunde wurden 130,1 g Hydroxypropylacrylat und 0,2 g Hydrochinonmonomethyläther zugesetzt und anschließend unter Röhren auf 80 °C geheizt. Es wurde solange bei der Temperatur gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen auf 12 % gefallen war.

Beispiel 6

Zu 147,1 g des Produkts aus Beispiel 2 wurden bei 80 °C 60,0 g des Produkts aus Beispiel 5, 0,01 g Dibutylzinndilaurat und 0,5 g Hydrochinonmonomethyläther zugemischt und bei 80 °C so lange unter Röhren gehalten, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen auf unter 0,1 % gesunken war. Dann wurde die Temperatur auf 130 °C gesteigert und durch Destillation unter verminderter Druck das Xylol abgezogen. Nach Abkühlen auf 95 °C wurden 29,1 g einer wäßrigen Lösung von Lithiumhydroxid (5 g LiOH in 100 g der wäßrigen Lösung) hinzugefügt. Anschließend wurde bei 95 °C über eine Stunde 215 g voll entsalztes Wasser zugegeben. Man erhielt eine wäßrige Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 40 %.

Beispiel 7 Lacktest

Jeweils 100 g der Produkte aus Beispiel 4 und Beispiel 6 wurden mit Zusatz von 6 g einer Lösung von ®Irgacure 184 in Butylglykol (50 g ®Irgacure 184 in 100 g der Lösung) zu Lacken 7.1 und 7.2 verarbeitet.

Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Bei Aufziehen der Lacke auf ein Eisenblech mit einer Naßfilmstärke von 120 µm, Trocknen bei 50 ° bis 60 °C während 10 Minuten und nachfolgender Härtung durch Bestrahlen mit einer Quecksilberdampflampe (Leistung 80 W, in einer Entfernung von 10 cm und einer Bandgeschwindigkeit von 4 m/min) ergab sich eine stippenfreie und glatte Beschichtung, die gemessene Erichsen-Tiefung (ISO 1520) war in beiden Fällen 9 mm, das Ergebnis der Schlagprüfung (Erichsen, ASTM D-2794-90) und des Gitterschnitt-Tests (DIN EN ISO 2409) war bei dem Lack 7.1 10/10 bzw. 3/5 und bei dem Lack 7.2 30/20 und 0/5.

Beispiel 8 Beständigkeitstest auf Holz

Nach Aufziehen der genannten Lacke aus Beispiel 7 auf Holzplatten (200 µm, zweifache Beschichtung mit Trocknen bei 50 °C bis 60 °C während 10 Minuten nach jeder Beschichtung) und Härtung wie im Beispiel 7 wurde die Beständigkeit der Beschichtungen gemäß DIN 68861, Teil 1A gemessen. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten (Einwirkdauer jeweils 16 Stunden):

Prüfmittel	Beschichtung mit Lack 7.1	Beschichtung mit Lack 7.2
wäßrige Ammoniaklösung (10 %)	0	0
wäßrige Äthanollösung (48 %)	0	0
Rotwein	0	0
Pulverkaffee	0	1
schwarzer Tee	0	0
voll entsalztes Wasser	0	0
Lippenstift	0	0
schwarze Kugelschreiberfarbe	0	0

Beispiel 9 Mischungen mit Acrylatdispersionen

Es wurden Mischungen der Lacke aus 7.1 und 7.2 mit verschiedenen Acrylatdispersionen hergestellt:

- 9.1 selbstvernetzende Acrylatdispersion auf Basis von Butylacrylat-Methylmethacrylat-Diacetonacrylamid-Copolymerisat und Adipinsäuredihydrazid als Vernetzer; 45 % Festkörper-Massenanteil
- 9.2 hydroxyfunktionelle Acrylatdispersion auf Basis von Butylacrylat, Butylmethacrylat und Styrol
- 9.3 hydroxyfunktionelle Acrylatdispersion auf Basis von Butylmethacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat und Styrol
- 9.4 selbstvernetzende Acrylatdispersion auf Basis von Butylacrylat-Methylmethacrylat-Styrol-Diacetonacrylamid-Copolymerisat und Adipinsäuredihydrazid als Vernetzer

Dabei sind die Mischungen (Massenverhältnis der Festkörper des Bindemittels gemäß der Erfindung zu Acrylat jeweils 90:10, 75:25 und 50:50), in allen Fällen klar (ohne Trübung), die beschichteten Flächen sind im Fall der Verwendung des Lacks aus 7.1 durchweg einwandfrei, während bei Verwendung des Lacks aus 7.2 mit der Acrylatdispersion 9.3 einige Schlieren auf der Fläche festzustellen waren. Beim Abmischen kommerzieller strahlenhärtbarer Bindemittel mit Acrylatdispersionen entsprechend den oben genannten wurde in allen Fällen bereits in der Mischung eine Trübung festgestellt; alle damit beschichteten Flächen wiesen Filmstörungen auf.

o-o-o-o

Patentansprüche

1. Bindemittel für strahlenhärtbare wässrige Lacke, enthaltend Reaktionsprodukte **ABCDE** aus Epoxidverbindungen **A** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, ungesättigten Fettsäuren **B**, olefinisch ungesättigten Monomeren **C**, aliphatische Hydroxylgruppen enthaltende ungesättigte Verbindungen **D** und mehrfunktionellen Isocyanaten **E**, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **A** mit den Verbindungen **B** durch eine beta-Hydroxyester-Bindung verbunden sind, und die Verbindungen **C** zumindest teilweise Ppropfäste auf den Addukten **AB** bilden, wobei Verbindungen **ABC** entstehen, und daß die Verbindungen **D** mit den Verbindungen **E** durch eine Urethangruppe zu halbverkappten Isocyanaten **DE** verbunden sind, und daß die Verbindungen **ABC** ebenfalls unter Urethanbildung mit den Verbindungen **DE** verbunden sind.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A** ausgewählt sind aus Äthern von Glycidylalkohol mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Äthern von Glycidylalkohol mit Polyäthylen- oder Polypropylen-glykol, Estern des Glycidylalkohols mit zwei- oder mehrbasigen aliphatischen Carbonsäuren sowie den Diglycidyläthern von Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxydiphenyl und Dihydroxy-diphenylsulfon und Additionsprodukten der genannten Diepoxide an zwei- oder mehrfunktionelle Hydroxyverbindungen.
3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Fettsäuren **B** aliphatische lineare oder verzweigte Monocarbonsäuren sind und mindestens eine olefinische Doppelbindung und 6 bis 30 Kohlenstoffatome haben.
4. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigten Monomeren **C** mindestens einen Massenanteil von 10 % einer olefinisch ungesättigten Säure enthalten.
5. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Hydroxylgruppen enthaltenden aliphatischen Verbindungen **D** Ester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit olefinisch ungesättigten Säuregruppen enthaltenden Monomeren sind.

6. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfunktionellen Isocyanate E aromatische, aliphatische und gemischt aromatisch-aliphatische Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen sind.
7. Verfahren zur Herstellung von Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - im ersten Schritt die Epoxidverbindungen A mit den ungesättigten Fettsäuren B zu Addukten reagiert werden, wobei auf ein Mol der Epoxidgruppen in A mindestens 0,5 mol der Säuregruppen der Fettsäuren B eingesetzt werden,
 - im zweiten Schritt die so gebildeten Addukte AB mit den olefinisch ungesättigten Monomeren C in Gegenwart von radikalischen Initiatoren umgesetzt werden, wobei die Verbindungen C polymerisieren und zumindest teilweise Ppropfäste auf den Addukten AB bilden,
 - in einem separaten dritten Schritt halbverkappte Isocyanate DE durch Reaktion der hydroxyfunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren D mit den mehrfunktionellen, bevorzugt difunktionellen Isocyanaten E hergestellt werden, die
 - im vierten Schritt mit den im zweiten Schritt gebildeten Ppropfcopolymerisate ABC durch Urethanbildung zu den Produkten ABCDE umgesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt ein Verhältnis von mindestens 0,7 mol/mol gewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß im vierten Schritt ein Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen in DE zu den Hydroxylgruppen in B von 0,2 bis 0,9 gewählt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im vierten Schritt das Stoffmengenverhältnis so gewählt wird, daß das Reaktionsprodukt ABCDE eine Säurezahl von 5 mg/g bis 80 mg/g aufweist.
11. Verwendung von Bindemitteln nach Anspruch 1 zur Herstellung von strahlenhärtenden Beschichtungsmitteln, für Holz, Metall und Kunststoffen, umfassend Mischen von Bindemittel gemäß Anspruch 1 und Photoinitiatoren.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich wässrige Acrylatdispersionen zugemischt werden können.

o-o-o-o-o